

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-114048

(43)公開日 平成7年(1995)5月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 5	9316-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-280526

(22)出願日 平成5年(1993)10月14日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 桂川 忠雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 非線形光学材料

(57)【要約】

【目的】 $X^{(3)}$ の値が改善され、長期的に安定な非線形光学材料の提供。

【構成】 Fe、CoおよびNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の強磁性金属の超微粒子が、Al酸化物相および前記金属とAlのアモルファス合金相を有するマトリックス中に配合されていることを特徴とする非線形光学材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、CoおよびNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の強磁性金属の超微粒子が、Al酸化物相および前記金属とAlのアモルファス合金相を有するマトリックス中に配合されていることを特徴とする非線形光学材料。

【請求項2】 超微粒子の粒径が50Å以下であり、かつマトリックスのAlの含有量が50重量%以下である請求項1記載の非線形光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、光双安定素子、光ゲート、光スイッチおよび波長変換素子などの分野で薄膜の形で用いられ、量子サイズ効果を示す非線形光学材料に関する。

【0002】

【従来技術】非線形光学薄膜の従来技術としては、従来透明な絶縁物（例えばアモルファス Al_2O_3 やアモルファス SiO_2 ）中に100Å以下の半導体超微粒子〔CdS、CdSe、CuCl、GaAl、ZnSe、InSb、InP、CdTe、 CdS_xSe_y （ $y=1-x$ ）等〕や金属超微粒子（Au、Ag等）が分散されたものが用いられた。しかしながら、3次の非線形感受率 $X^{(3)}$ （以下、 $X^{(3)}$ という）はいまだ十分な大きさの値が得られているとはいえず、例えば $X^{(3)}$ がさらに大きな材料が得られればさらに弱い光によりスイッチング動作を行うことができるというメリットがあるが、現状では不満足という問題点がある。また、従来の超微粒子分散薄膜は加熱すると粒径が大きくなるという基本的欠点を有していた。本来粒径は制御されて作製されており、これにより非線形光学特性が出現していた。しかし熱による粒径安定性が悪く、くり返し使用に対して問題があった。すなわち、従来の超微粒子分散薄膜は、粒子サイズを制御するのに基板加熱による方法がとられたが、これは膜中のマトリックス中に分散している粒子が原子の拡散によって集合し大きくなることを意味している。従って、これらの膜は作製直後は粒径を制御できるが、長期の熱安定性が劣ることを意味する。

【0003】

【目的】本発明は、 $X^{(3)}$ の値が改善され、長期的に安定な非線形光学材料の提供を目的とする。

【0004】

【構成】本発明は三次元の閉込め効果によって電子や励起子が0次元的挙動を示す、いわゆる量子サイズ効果を示す非線形光学材料に関するものである。ここで非線形光学効果とは、物質に光を照射すると、その物質の吸収係数や屈折率等の光学特性が光の強度に応じて変化する現象であり、これを利用することによって光の制御が可能になり、入出力に光のみを使用する全光型の論理素子を実現できる。また、量子サイズ効果とは、可視光領域で透明なガラス中に埋め込まれた半導体粒子の電子と正

孔は、ガラスの作る深いポテンシャルによって三次元的に閉じ込められるが、電子を波動のように考えるならば、小さい箱の中では波動様式は特定のものに制限されてしまうので、電子状態は離散的になり振動強度や非線形感受率が增大する。この微粒子分散ガラスの量子サイズ効果は最近になって見出され、注目されるようになったものであり、絶縁物例えばガラス中に100Å以下の半導体微粒子を分散させたものである。これらの技術的事項は、たとえば〔JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 28巻, 10号, 1928-1933頁〕および「光学、第19巻、第1号（1990年1月）10-16頁」に具体的に説明されている。

【0005】本発明者は、 $X^{(3)}$ の値が改善された非線形光学材料を得るために、Fe、CoおよびNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の強磁性金属の超微粒子を、前記金属の酸化物や窒化物のマトリックス中に配合されたものを提案している。そして、この非線形光学材料は、前記のような量子サイズ効果による非線形光学効果を示すものであるが、Fe、CoおよびNi等の金属は、酸化しやすい為に、膜中の酸素や窒素含有量は、40～60%位となり、微粒子の含有量が少なくなった。しかし、この微粒子量を増大させることは酸化物、窒化物をマトリックスとする以上限界があった。

【0006】そこで、本発明者は、非線形光学材料のマトリックスとして、Fe、CoおよびNi等の金属の超微粒子を多量に含ませることができ、かつ透明性が良好で、長期的に安定なマトリックスを探索した結果、Al酸化物相と前記金属とAlのアモルファス合金相を有するものが好ましいことを見出し、本発明に到達した。特に、Alの含有率を50重量%以下としたAlとFe、Co、Niとの合金相及びAl酸化物相を有するマトリックス中には50Å以下のFe、Co、Ni超微粒子を含有させることができること、多量の強磁性金属が微粒子として配合されるためにより大きな $X^{(3)}$ が得られること及び透明性や安定性を満足することを発見した。ただし、Alなしの場合には上記の効果は達せられない。本発明の非線形光学材料は、例えばスパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、MBE法等のPVD法あるいはCVD法によって製膜することによって薄膜として製造することができるが、特にAlFeのようなターゲットを使用し、イオンビームスパッタ法を行うことが、比較的簡便に高真空中で成膜できてコンタミが少なく、反応性が良好であるということによって好ましい。なお、前記薄膜の膜厚は特に限定されないが、透明性の点等の観点から100～1000Å程度のものが好ましい。また、前記の各製膜方法において、基板を加熱することにより得られる超微粒子の粒子径は増大する。なお、基板としては、透明基板が光学材料として利用する上で好ましく、このような基板としては、セラミックス

10

20

30

40

50

やガラス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

ターゲット	AlFe合金 (Al-14atm%)
イオン化ガス	Ar (99.999%)
イオン銃	1.2mA × 8KV
イオン入射角	30度
ベースプレッシャー	2×10^{-6} Torr
ターゲット-基板間距離	15mm

作製した3種類の薄膜をX線回折法、TEM法で調べた。X線回折法では α -Feの回折ピークしか観察されなかった。2つの方法から求めた平均粒径は、常温-22Å、60℃-34Å、110℃-45Åであった。磁気特性は軟磁性を示し、保磁力は7~11 Oeであった。XPSの測定結果からAlの組成比率は約8atm%であった。膜の光透過率を測定した結果は図1に示す。AlはFeとの合金及びAl酸化物で含まれることがわかった。平均粒径の減少と共に吸収ピークのエネルギーが高エネルギー側へシフト(約330~380nm)していることがわかる。膜は3ヶ月間放置しても各特性に変化はなかった。

【0009】実施例2

ターゲット(AlCo合金)のAlとCoの比率を20:80、40:60、60:40、80:20とした他は実施例1と全く同様にして12種類薄膜を作製した。XPSで測定したAlの組成は各約9、17、28、36atm%であった。これらはいずれも軟磁気特性を示し、又Coの微粒子が観察された。透明性や安定性も良好であった。微粒子径はいずれも100Å以下であった。実施例1にみられた高エネルギー側へのシフト(ブルーシフト)も確認できた。

【0010】実施例1、2の15種類の磁気光学特性を測定(波長400~900nm)した。いずれも金属FeとCoのような波長依存性の少ないファラデー回転角が得られ、5~10deg/μmの値を示した。

【0011】比較例1

ターゲットをFe(99.9%)とした以外は、実施例1と全く同様にしてイオンビームスパッタ法で薄膜を作製する場合に、酸素(分圧 5×10^{-7} Torr)を導入※

※い。

【0008】実施例1

石英基板上にイオンビームスパッタ法を用いて次の条件で約600Å厚の透明薄膜を作製した。基板温度を常温、60℃、100℃と変化させて3種類作製した。

※しながら作製した。3種類の膜にはX線回折法やXPS法で調べると鉄と鉄のアモルファス酸化物が観察された鉄の平均粒子径は常温-42Å、60℃-64Å、110℃-91Åで、実施例1、2の場合より大きかったXPSで調べた酸素の含有量は40~47atm%であった。透明性や安定性は実施例1、2と同等であった。光学特性を測定すると、図1のような短波長側での吸収率の差異は認められたが、図1にみられる吸収ピークは微少でシフト量は不明確であった(粒径に依存するブルーシフトは量子サイズ効果を示す)。

【0012】

【効果】理論的研究によれば、マトリックス中の超微粒子の半径が数nmの場合には、非線形感受率 $X^{(3)}$ はおおよそ R^{-3} に比例するので、本件の非線形光学材料は従来のアモルファス酸化物相等の薄膜材料に比較し、大きな非線形感受率 $X^{(3)}$ を示し、かつブルーシフトが明確である。また、前記非線形光学材料は、強磁性材料であるために大きな磁気光学効果を有し、この磁気光学特性は、磁化することによって、光の方向とスピンを揃えたりあるいは不揃に変化させることができるので、この特性を利用することによって、空間変調素子等の用途に使用することができる。

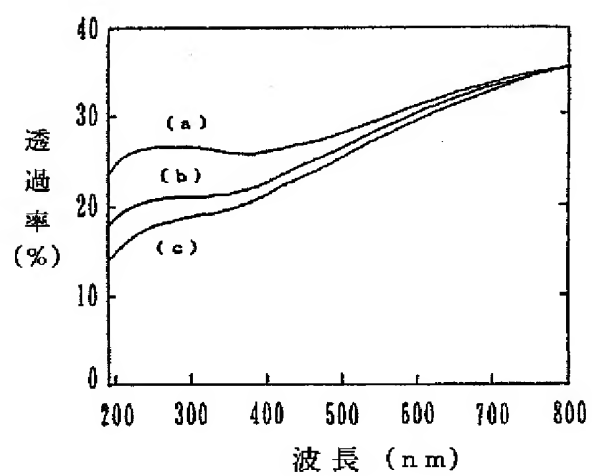
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の膜の光透過率(室温、60℃、110℃)を示す図である。

【符号の説明】

- (a) Feの平均粒径45Åの場合の光透過率
- (b) Feの平均粒径34Åの場合の光透過率
- (c) Feの平均粒径22Åの場合の光透過率

【図1】



DERWENT-ACC-NO: 1996-356914**DERWENT-WEEK:** 199636*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Nonlinear optics material for e.
g. optical bistable device,
optical gate, optical switch,
wavelength transducer in which
ferromagnetic metal consisting of
ultra small particles that are
blended in matrix shape

INVENTOR: KATSURAGAWA T**PATENT-ASSIGNEE:** RICOH KK[RICO]**PRIORITY-DATA:** 1993JP-280526 (October 14, 1993)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 07114048 A	May 2, 1995	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07114048A	N/A	1993JP- 280526	October 14, 1993

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	G02F1/35 20060101
CIPS	G02F1/355 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07114048 A

BASIC-ABSTRACT:

The non linear optical material has ultra small particles of ferromagnetic metal that is blended into a matrix shape.

The particles consists of at least Fe,Or,Co or Ni and also includes Al oxide and amorphous alloy.

ADVANTAGE - Provides stability over long period.

TITLE-TERMS: NONLINEAR OPTICAL MATERIAL BISTABLE
DEVICE GATE SWITCH WAVELENGTH
TRANSDUCER FERROMAGNETIC METAL
CONSIST ULTRA PARTICLE BLEND MATRIX
SHAPE

DERWENT-CLASS: P81 V07

EPI-CODES: V07-G15; V07-K04; V07-K06; V07-K10B1;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1996-300931